

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-030024

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
D06M 15/59
D06P 1/44
D06P 1/52
// C09B 67/20

(21)Application number : 09-092819

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD
UKIMA CHEM & COLOUR MFG CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1997

(72)Inventor : NAKAMURA MICHIEI
SHIMANAKA HIROYUKI
WAKEBE YOSHITAKA
KAWAMURA TATSUO
SUGAWARA EIICHI
OKURA KEN
TAKAHASHI MASAYUKI
TAKEZAWA NOBUO

(30)Priority

Priority number : 08130624 Priority date : 30.04.1996 Priority country : JP

(54) POLYCARBODIIMIDE COMPOUND, ITS PRODUCTION, RESIN COMPOSITION AND TREATMENT OF ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain polycarbodiimide compound having such structure that the molecular chains are mutually bound in a branched fashion, capable of forming film adhesive or coating film on an article even under post-treatment condition at normal or relatively low temperatures, therefore useful as e.g. an adhesive.

SOLUTION: This polycarbodiimide compound has such a structure that at least four molecular chains each bearing carbodiimide group are mutually bound in a branched fashion. It is preferably that this polycarbodiimide compound has an average molecular weight of 1,000-30,000 and is obtained by reaction between (A) an isocyanate compound bearing each at least one carbodiimide group and isocyanate group and (B) a polyol, polyamide and/or amino alcohol each bearing at least 4 OH groups, amino groups and/or imino groups in the molecule and, if needed, further reaction of (C) a monohydric alcohol or monoamine bearing one OH, amino or imino group in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3312857

[Date of registration] 31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-30024

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10			C 0 8 G 73/10	
D 0 6 M 15/59			D 0 6 M 15/59	
D 0 6 P 1/44			D 0 6 P 1/44	F
1/52			1/52	
// C 0 9 B 67/20			C 0 9 B 67/20	L
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 12 頁)				

(21) 出願番号	特願平9-92819	(71) 出願人	000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月28日	(71) 出願人	000238256 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(31) 優先権主張番号	特願平8-130624	(72) 発明者	中村 道衛 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 4月30日	(72) 発明者	嶋中 博之 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカルボジイミド化合物、その製造方法、樹脂組成物及び物品の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の繊維性物品の処理剤や塗料や印刷インキ等の被覆処理剤の欠陥を解決する架橋剤として多分岐型の多官能性カルボジイミド化合物を提供すること。

【解決手段】 カルボジイミド基を有する分子鎖が少なくとも4個以上枝分かれ状に分岐した形で結合していることを特徴とする多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物、その製造方法、樹脂組成物及び物品の処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボジイミド基を有する分子鎖が少なくとも4個以上枝分かれ状に分岐した形で結合していることを特徴とする多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物。

【請求項2】 多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物の平均分子量が1,000～30,000である請求項1に記載の多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物。

【請求項3】 1個以上のカルボジイミド基及び1個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a)と分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び／又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び／又はアミノアルコール(b)とを反応させ、必要に応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を反応させた反応生成物である請求項1に記載の多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物。

【請求項4】 1個以上のカルボジイミド基及び1個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a)と分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び／又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び／又はアミノアルコール(b)とを反応させ、必要に応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を反応させることを特徴とする多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物の製造方法。

【請求項5】 反応性高分子物及び架橋剤を含む樹脂組成物において、該架橋剤が、1個以上のカルボジイミド基及び1個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a)と分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び／又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び／又はアミノアルコール(b)とを反応させ、必要に応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を反応させた反応生成物である多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)であり、反応性高分子物がそれと反応し得る移動し易き水素を有する反応基を有する架橋形成性重合体(B)であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項6】 移動し易き水素を有する反応基がカルボキシル基、水酸基、アミノ基からなる反応基群から選ばれた反応基である請求項5に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂組成物が接着剤、コーティング剤或は繊維用樹脂加工剤である請求項5に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂組成物が、反応性高分子物及び架橋剤に着色剤を加えた着色コーティング剤である請求項5に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 樹脂組成物が、塗料、印刷インク或は顔料樹脂捺染剤繊維用樹脂加工剤である請求項5に記載の

樹脂組成物。

【請求項10】 反応性高分子物及びその架橋剤を含む被覆組成物において、該架橋剤が、1個以上のカルボジイミド基及び1個乃至2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a)に分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び／又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び／又はアミノアルコール(b)を反応させ、必要に応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を反応させた反応生成物である多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)であり、反応性高分子物がそれと反応し得る移動し易き水素を有する反応基を有する架橋形成性重合体(B)であり、更に必要に応じて顔料、染料、消泡剤、増粘剤、平滑剤等を加えて調製された被覆組成物を物品に塗布、捺染、含浸或は印刷し、常温ないし低温乾燥及び／又は加熱処理をすることを特徴とする物品の接着ないし被覆処理方法。

【請求項11】 被覆組成物が、反応性高分子物及び架橋剤に顔料を加えた着色コーティング剤である請求項10に記載の物品の接着ないし被覆処理方法。

【請求項12】 物品が金属製物品、合成樹脂製物品、プラスチックフィルム、木製品、糸、織布、不織布、紙からなる群から選ばれた物品である請求項10に記載の物品の接着ないし被覆処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なポリカルボジイミド化合物、その製造方法、樹脂組成物及び物品の接着ないし被覆処理方法に関する。更に詳しくは本発明は、反応性皮膜形成材料の架橋剤や樹脂処理剤、接着剤等として有用な反応基としてカルボジイミド基を有する多官能性反応性化合物、その製造方法、更にそれを用いた金属製物品、合成樹脂製物品、プラスチックフィルム、木製品、織布、不織布、紙等の物品に接着、塗布、捺染、含浸或は印刷するための樹脂処理剤及び該樹脂処理剤を用いた上記物品への接着ないし被覆処理方法を提供するものである。

【0002】

【従来技術】従来、糸、織布、不織布、紙等の繊維性物品を樹脂加工したり、着色加工するための種々の樹脂処理剤が使用されている。又、鉄製品やアルミニウム製品等の金属製物品、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ABS、ポリエステル、ナイロン等の合成樹脂製物品、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム、木製品等の物品を塗装、樹脂加工、表面コーティングしたり、印刷したりするために種々の被覆組成物が使用されてきている。

【0003】例えば、織布への顔料樹脂着色剤としてそのバインダー成分としては反応基を有するアクリルエス

テル系、ビニル系、ジエン系等の水性乳化重合液が使用され、それと反応し得る架橋剤としてメチロール基、アルキルメチロール基、エポキシ基、イソシアネート基、エチレンイミン環基等が使用されてきた。金属製物品、合成樹脂製物品、木製品等への塗料やプラスチックフィルムへのグラビア印刷インクとして、そのバインダー成分としては反応基を有するアクリルエステル系、ビニル系、ジエン系等の重合体溶液、水性重合体溶液、水性乳化重合液等が使用され、それと反応し得る架橋剤として同様にメチロール基、アルキルメチロール基、エポキシ

【0004】然しながら、織布の分野に於ては繊維の素材や形状等が多岐にわたるようになり、後処理の温度も高温では繊維又は織布が変形してしまうものもあり、低温でないし常温で架橋を起こさせることが要求されている。又、衛生性に関しても樹脂加工したり、着色加工された織布等の製品のみならず顔料樹脂着色剤等の繊維性物品への処理剤としても十分衛生的であり、且つ安全であることが要求されている。

【0005】塗料の分野に於ても加熱等の後処理の出来ない塗装も多く、その場合はベヒクルとして非反応型の高分子量重合体を使用するか常乾型のアクリル樹脂を使用したりされてきた。又、印刷インキの場合もプラスチックフィルムの素材や形状等が多岐にわたるようになり、後処理の温度も高温ではフィルムが変形してしまうものもあり、低温でないし常温で架橋を起こさせることが要求されている。又、衛生性に関しても被覆処理されたり、塗装された物品等の製品のみならず、塗料や被覆処理剤、印刷インク等の被覆組成物としても同様に十分衛生的であり、且つ安全であることが要求されている。

【0006】このような要求に対して、カルボキシル基とアミノ基のアミド化反応やアミノ酸のペプチド化反応の触媒として使用されていたカルボジイミド化合物が注目され、最近、このカルボジイミド基を複数個持たせることによって反応性重合体の架橋性反応基となり得ること及び他の反応基等に比し衛生性、安全性が高いことが見いだされている。例えば、ジイソシアネート化合物を縮合させたカルボジイミド基を有するジイソシアネート化合物をモノイソシアネート化合物やモノアルコール或はジアルコール化合物と反応させた線状カルボジイミド化合物をバインダーであるカルボキシル基を有する重合体の架橋剤として使用することが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらのカルボジイミド化合物は前記した如き従来の架橋剤として用いられた反応性化合物に比べて衛生性、安全性の観点では十分評価されるものであった。然しながら、繊維性物品についてみた時、例えば織布でも繊維素材、繊維の断面の形状、織り方等非常に多岐にわたる織布が広く使用されて

おり、それぞれの織布に対して加工条件特に後処理条件等いろいろな制限が加えられている。堅牢性の点でみた時、高温でのベーキング処理では要求する堅牢性が得られたとしても、低温ないし常温での後処理の場合には、特に合成繊維系の織布に対して乾及び湿の摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等で十分な堅牢度を示すには至らないという欠陥を示した。

【0008】又、塗料、コーティング剤や印刷インキにおいても塗装物や印刷物が高い堅牢性を要求されるに拘らず、被覆処理される素材の材質的な制限や大型である場合や屋外の建造物のような設置された場所等の要因から加熱架橋処理の出来ない場合も多い。そのような状況から常温での放置乾燥、送風乾燥ないし低温での乾燥処理等の処理条件で十分な堅牢性をもたらす架橋剤が要望されているが、上記したようなカルボジイミド化合物は低分子の化合物又は線状の化合物であり、反応性化合物ではあるが上記のような常温ないし低温での後処理条件に対して十分な堅牢度を示すには至らないという欠陥を示した。

【0009】そのようなことから、衛生性、安全性であることを前提として、且つ使用される多岐にわたる織布等に対して高温でのベーキング処理は勿論のこと低温ないし常温での後処理においても充分な堅牢性を有する改良された顔料樹脂着色剤等の繊維性物品の処理剤の開発が要望されており、塗装物や印刷物等に対しても高温での加熱架橋処理は勿論のこと低温ないし常温での後処理においても充分な堅牢性を有する改良された塗料や印刷インキ等の物品の被覆処理剤の開発が要望されている。

【0010】本発明者らは、上記の従来の繊維性物品の処理剤や塗料や印刷インキ等の被覆処理剤の欠陥を解決するために、種々研究した結果、バインダー成分として特定の公知の架橋形成性反応性重合体を用い、その架橋剤として多分岐型の多官能性カルボジイミド化合物を使用した処理剤が低温ないし常温での後処理においても優れた性質を発揮することが出来、また得られた樹脂加工ないし着色加工された物品の諸物性も満足することが出来得る優れたものであることを見出し本発明を完成した。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によつて達成される。即ち本発明は、カルボジイミド基を有する分子鎖が少なくとも4個以上枝分かれ状に分岐した形で結合していることを特徴とする多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物、更にその具体例としては、1個以上のカルボジイミド基及び1個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a)と分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び／又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び／又はアミノアルコール(b)とを反応させ、必要に応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコー

ル又はモノアミン(c)を反応させた反応生成物である多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物、その製造方法、反応性高分子物及び架橋剤を含む樹脂組成物においてその架橋剤として多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)を、反応性高分子物としてそれと反応し得る移動し易き水素を有する反応基を有する架橋形成性重合体(B)を用いた樹脂組成物及びそれを用いた物品の接着ないし被覆処理方法を提供するものである。

【0012】本発明の目的とする物品の接着ないし被覆処理は高分子皮膜形成材料として架橋形成性を有する反応性重合体を用い、架橋剤により網状化することにより物品間に強固な接着層を、或は物品上に堅牢な被覆高分子皮膜を形成させようとするものである。架橋形成性重合体の網状化に使用される架橋剤が既に提案されている上記したような線状の低分子カルボジイミド化合物では仮に1分子当たりの官能基数が多くと、その内の一か所が架橋することによってその分子の動きが拘束されることが想定され、そのためか架橋反応が不十分であることが多く、必ずしも重合体の網状化の密度の向上には寄与しない場合が多い。

【0013】それに対して架橋剤として多分岐型の多官能性カルボジイミド化合物、即ちカルボジイミド基を数多く有するポリカルボジイミド分子鎖が数多く放射状に枝分かれした形の多官能性カルボジイミド化合物を用いた場合には、それぞれの分岐分子鎖は互いに拘束されことなく自由に動きまわることが出来、且つ1分子中のカルボジイミド基の個数が非常に多いことが挙げられ、しかも一つの分子鎖のカルボジイミド基の反応は他の分子鎖のカルボジイミド基の反応とはほとんど影響されず無関係に起こると考えられる。

【0014】従って、ある一つの分子鎖中のカルボジイミド基が架橋形成性重合体の反応基と一部反応するだけで該カルボジイミド化合物自身が該重合体の網状化形成の中心となって更に同一分子鎖中及び他分子鎖のカルボジイミド基の架橋反応を起こし、それらの架橋反応が進むにつれて飛躍的に重合体を網状化密度の高い架橋重合体に変換させる。そのような反応機構により物品上に堅牢な被覆皮膜を形成する効果を有するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明に使用し、本発明を特徴づける架橋剤である多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)は前記したようにカルボジイミド基を数多く有するポリカルボジイミド分子鎖が数多く放射状に枝分かれしている形をした多官能性カルボジイミド化合物であって、1個以上のカルボジイミド基及び1個乃至2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a)に分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び/又はアミノアルコール(b)を反応させ、必要に

応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を反応させることによって得られる。

【0016】上記の多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)の例として下記のものが挙げられる。

(1)分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び/又はアミノアルコール(b)に1個以上のカルボジイミド基及び1個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a-1)を等量で反応させることによって得られる生成物。

(2)分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び/又はアミノアルコール(b)に1個以上のカルボジイミド基及び2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a-2)の1個のイソシアネート基を反応させ、更に残余の未反応のイソシアネート基に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を等量反応させることによって得られる生成物。

【0017】(3)分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び/又はアミノアルコール(b)に1個以上のカルボジイミド基及び1個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a-1)を反応させ、次いで1個以上のカルボジイミド基と2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a-2)を反応させ、更に残余の未反応のイソシアネート基を分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)を反応させることによって得られる生成物。

上記に於て、分子中に2個乃至3個の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び/又はアミノアルコールを添加、併用して分子鎖を延長させてもよい。

【0018】上記で使用した1個以上のカルボジイミド基及び1個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a-1)は従来公知の方法にしたがい、ジ-ないしポリイソシアネート化合物を例えば3-メチル-1-フェニル-3-ホスホレン-1-オキシド等のカルボジイミド化触媒の存在下で反応させて2個のイソシアネート基を反応させてカルボジイミド基とし、更に分子末端のイソシアネート基の内の一個を残すようにして残余のイソシアネート基をモノイソシアネート化合物と反応させてカルボジイミド基とすることによって得られる。又、1個以上のカルボジイミド基及び2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(a-2)はジ-ないしポリイソシアネート化合物を同様に3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド等のカルボジイミド化触媒の存在下で反応させて2個のイソ

シアネート基を反応させてカルボジイミド基とし、分子末端にイソシアネート基を残すように反応させることによって得られる。

【0019】上記のイソシアネート化合物a-1及びa-2の1分子中のカルボジイミド基の個数は特に限定されるものではないが、架橋剤の原料であることから凡そ1~20、好ましくは凡そ2~10程度である。使用されるジ-ないしポリイソシアネート化合物としては従来公知の脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート及び芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。具体的には例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等及びそれらをビウレット結合やイソシアヌレート結合で二量化ないし三量化したポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0020】モノイソシアネート化合物としては従来公知の脂肪族モノイソシアネート、脂環式モノイソシアネート及び芳香族モノイソシアネート及び α 、 β -エチレン性不飽和イソシアネート等が挙げられる。具体的にはヘキシリイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリエンイソシアネート、メタロイルイソシアネート、メタロイルオキシエチルイソシアネート、m-イソプロペニル- α 、 α' -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。

【0021】又、本発明の多分岐型ポリカルボジイミド化合物の多分岐型を形成する要因である分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び/又はアミノアルコール(b)としては分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び/又はイミノ基を有する公知の脂肪族、脂環式及び芳香族ポリオール、-ポリアミン、-アミノアルコール；脂肪族、脂環式及び芳香族ポリカルボン酸のヒドロキシエステル；エポキシ樹脂の水和物等から選ばれた1種ないし2種以上のポリオール、ポリアミン又はアミノアルコールである。

【0022】具体的には例えばジグリセリン、テトラグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン等のポリグリセリン類、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビット等及びこれらのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物；ポリエチレンジアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンジアミン等のアミン類のエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物；フェノール系ノボラック樹脂のエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物；ビスフェノールA-エポキシヒドリン付加重合物の水と反応して得られたポリオール、トリメチロールプロパンポリグリシジルエー

テルの水と反応して得られたポリオール、ポリグリセリンポリグリシジルエーテルの水と反応して得られたポリオール、ソルビタンポリグリシジルエーテルの水と反応して得られたポリオール；及びこれら多価アルコールの部分エステル化物で4個以上の水酸基を残存させたアルコール等から選ばれた1種ないし2種以上のポリオール、ポリアミン又はアミノアルコールである。

【0023】必要に応じて更に反応させられる分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン(c)としては脂肪族、脂環式及び芳香族モノアルコール又はモノアミン；脂肪族、脂環式及び芳香族ポリアルコールモノヒドロキシポリエーテル、モノヒドロキシポリエステル、アニオン性基或はカチオン性基を有するモノアルコール等から選ばれた1種ないし2種以上のモノアルコール又はモノアミンである。

【0024】具体的には例えば、炭素数1~18の脂肪族、脂環式及び芳香族モノアルコール類、炭素数2~4のポリアルキレングリコールの炭素数1~18の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素基のモノエーテルモノアルコール類、炭素数2~4のポリアルキレングリコールの炭素数1~18の脂肪族、脂環式及び芳香族モノカルボン酸のモノエステルモノアルコール類、炭素数1~18の脂肪族、脂環式及び芳香族モノアミン類；スルホン基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等のアニオン性基或は3級アミノ基、第4級アンモニウム基、ピリジニウム基等のカチオン性基を有する炭素数1~18の脂肪族、脂環式及び芳香族モノアルコール類等から選ばれた1種ないし2種以上のモノアルコール又はモノアミンである。

【0025】具体的には、ヒドロキシメタンスルホン酸、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホコハク酸モノエチルモノヒドロキシエチルエステル、タウリン、N-メチルタウリン、スルファニル酸、メタニル酸等のスルホン酸類のナトリウム塩、トリエチルアミン塩等、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)の平均分子量は凡そ1,000~30,000であり、好ましくは凡そ2,000~20,000である。

【0026】反応性高分子物として使用される、上記した架橋剤である多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物(A)と反応し得る移動し易き水素を有する反応基を有する架橋形成性重合体(B)について説明する。上記のカルボジイミド基と反応し得る移動し易き水素を有する反応基としてはカルボキシル基、水酸基、アミノ基、チオール基等が挙げられ、架橋形成性重合体中には上記反応基群から選ばれた一個ないし二個以上の反応基が含有される。上記の架橋形成性重合体中に含有される移動し易き水素を有する反応基の含有量としては反応基

の種類によっても変わり一概に決められるものではないが、凡そ0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

【0027】架橋形成性重合体としては、上記の反応基を有する従来公知の、例えば各種の接着剤、塗料、コーティング剤、印刷インク、顔料樹脂捺染剤、繊維樹脂加工剤等に使用されている架橋形成性重合体を使用される。具体的にはそれぞれ上記の反応基を有するポリアクリルエステル系、ポリビニル系、ポリジエン系等の付加重合系重合体、ポリウレタン系、ポリウレタン尿素系、

エポキシ樹脂系等の付加縮合系重合体、アルキッド樹脂系、ポリエステル系、ポリアミド系等の縮合重合系重合体、ロジン変性樹脂、セルロース誘導体等の天然物の誘導体等が挙げられる。

【0028】上記の架橋形成性付加重合系重合体を合成するために使用される、上記の移動し易き水素を有する反応基を有する共単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸よりなる不飽和カルボン酸類、及びそれらのヒドロキシアルキル（但しC₂～C₄）エステル、ポリオキシアルキレン（但しC₂～C₄）エステル、グリセリルエステル等、アリルアルコール、アリルアミン、上記の不飽和ジカルボン酸のモノエステル及びモノアミド等からなる単量体群から選ばれた反応性単量体が挙げられる。

【0029】それらの反応基を有する共単量体と共重合される単量体としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン等のビニル系、エチレン、ブタジエン、イソブレン等のアルキレン系、アクリル酸のメチル（C₁）ないしステアリル（C₁₈）エステル、シクロヘキシルエステル、ベンジルエステル等のアクリル酸エステル系及びメタクリル酸のメチル（C₁）ないしステアリル（C₁₈）エステル、シクロヘキシルエステル、ベンジルエステル等のメタクリル酸エステル系の単量体が挙げられ、1種類或は2種以上混合して使用される。

【0030】又、上記の架橋形成性付加縮合系重合体或は縮合重合系重合体を合成するために使用される移動し易き水素を有する反応基を有する共単量体としては、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、それらの酸無水物とジオールとの半エステル類、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、リジン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等が挙げられる。又、上記した成分に、顔料の分散性や物品との親和性等から非反応性の重合体を塗膜の物性を阻害しない程度に添加併用してもよい。

【0031】本発明の物品の処理剤において、顔料樹脂捺染剤や塗料の如く着色を目的として用いられる場合に使用される着色剤としては、従来公知の顔料、染料、着色ポリマービーズ、マイクロカプセル化色素等が挙げられる。顔料の例としては、有機顔料としては、フタロシアン系、アゾ系、アゾメチンアゾ系、アゾメチン系、

アンスラキノン系、ベリノン・ベリレン系、インジゴ・チオインジゴ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン・イソインドリン系顔料等や、カーボンブラック顔料であり、無機顔料としては酸化チタン顔料、酸化鉄系顔料、スピネル系焼成顔料、体質顔料等である。これらの顔料を水性或は溶剤系の塗料や顔料樹脂捺染剤に使用する場合には、分散助剤として従来公知の界面活性剤、水溶性或は溶剤可溶性高分子分散剤を用いて顔料を予め微分散化した高濃度分散カラーを用いるのが好ましい。

【0032】本発明の被覆処理される物品を説明すると、金属製物品、合成樹脂製物品、プラスチックフィルム、木製品、織布、不織布、紙等であり、物品を更に説明すると、鉄製品やアルミニウム製品等の小型の物品、自動車の車体等の大型物品、建造物等の金属製物品、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ABS、ポリエステル、ナイロン等の合成樹脂製物品、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム、木製製品、合板製品、木製建造物等の木製品、糸、織布、不織布、紙等の繊維性物品等である。

【0033】これらの物品に塗布、捺染、含浸、印刷或は付着、圧着、接着する等物品への接着或は被覆処理をする方法について説明する。反応性高分子物及びその架橋剤を含む接着或は被覆処理をする樹脂組成物において、該架橋剤が、1個以上のカルボジイミド基及び1個ないし2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物（a）に分子中に4個以上の水酸基、アミノ基及び／又はイミノ基を有するポリオール、ポリアミン及び／又はアミノアルコール（b）を反応させ、必要に応じて更に分子中に水酸基、アミノ基又はイミノ基を1個有するモノアルコール又はモノアミン（c）を反応させた反応生成物である多分岐型多官能性ポリカルボジイミド化合物（A）であり、反応性高分子物がそれと反応し得る移動し易き水素を有する反応基を有する架橋形成性重合体（B）であり、更に必要に応じて顔料、染料、消泡剤、増粘剤、平滑剤等を加えて調製された被覆組成物を物品に塗布、捺染、含浸或は印刷し、常温ないし低温乾燥及び／又は加熱処理をすることを特徴とする物品の被覆処理方法である。

【0034】特に本発明は低温度でも反応し得る多官能性ポリカルボジイミド化合物を多分岐型にして架橋効率を向上させているものであり、常温乃至100℃以下の後処理が望ましい繊維性製品、プラスチックフィルム製品、木製品、大型部品、大型構造物、建造物等の物品の捺染、樹脂加工、印刷、塗装、接着等の被覆処理或は接着の際に効果的である。

【0035】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは重量基準である。

11

合成例1 (多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1の合成)

攪拌機、温度計、蛇管コンデンサーを付けた水分定量受器、窒素ガス導入管、滴下漏斗の付いた縮合反応装置に、カルボジイミド化触媒として3-メチル-1-フェニル-3-ホスホレン-1-オキシドを用いてヘキサメチレンジイソシアネートを4分子縮合させて得た両末端にイソシアネート基を有するポリヘキサメチレンカルボジイミドジイソシアネート(1分子中のカルボジイミド基の平均個数:約2.8)の30%トルエン溶液631.4部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート(5%メチルエチルケトン溶液1.3部を加え、60℃に加熱し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量:約1000)の50%トルエン溶液468.5部を60分間かけて滴下して反応させた。次いで、徐々に昇温させ、100℃にて3時間反応を続けた。次いでデカグリセリルモノラウレート(1分子中の水酸基の平均個数:約11)の50%トルエン溶液37.6部を100℃で60分間かけて滴下し、更に1時間反応を続けた。反応は赤外線吸収スペクトル法によりイソシアネート基の減少及びウレタン基の生成の確認によって判定した。

【0036】次いで、トルエンを115℃で2時間溜出させ、更に減圧して更に溜去する。50℃にて水1770部を添加し、分岐したポリカルボジイミド化合物の水溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1と称する。この化合物は11本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ30個となる様に反応させたものである。

【0037】合成例2 (多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2の合成)

合成例1と同様にして、縮合反応装置に両末端にイソシアネート基を有するポリヘキサメチレンカルボジイミドジイソシアネートの30%トルエン溶液574.0部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート(5%メチルエチルケトン溶液0.9部を加え、ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル(分子量:約500)の50%トルエン溶液233.6部を滴下し、反応させた。次いでジペンタエリスリトールモノラウレート(1分子中の水酸基の平均個数:約5)の50%トルエン溶液35.0部を滴下し、反応を続けた。次いで、トルエンを添加し、分岐したポリカルボジイミド化合物のトルエン溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2と称する。この化合物は5本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0038】合成例3 (多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-3の合成)

合成例1と同様にして、縮合反応装置に両末端にイソシ

12

アネート基を有するポリヘキサメチレンカルボジイミドジイソシアネートの30%トルエン溶液574.0部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート(5%メチルエチルケトン溶液0.9部を加え、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン(50:50)ランダムコポリマーモノブチルエーテル(分子量:約500)の50%トルエン溶液233.6部を滴下し、反応させた。次いでポリオキシエチレン(6)ソルビットモノラウレート(1分子中の水酸基の平均個数:約5)の50%トルエン溶液50.4部を滴下し、反応を続けた。次いで、トルエンを添加し、分岐したポリカルボジイミド化合物のトルエン溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-3と称する。この化合物は5本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0039】合成例4 (多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4の合成)

合成例1と同様にして、縮合反応装置に両末端にイソシアネート基を有するポリヘキサメチレンカルボジイミドジイソシアネートの30%プロピレングリコールモノメチルアセテート(以下PGMEAと称す)溶液574.0部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート(5%メチルエチルケトン溶液0.9部を加え、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量:約550)の50%PGMEA溶液231.0部を滴下し、反応させた。次いでポリオキシエチレン(6)ソルビットモノラウレート(50%PGMEA溶液50.4部を滴下し、反応を続けた。冷却後、固形分20%になるようにPGMEAを追加し、分岐したポリカルボジイミド化合物のPGMEA溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4と称する。この化合物は5本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0040】合成例5 (多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-5の合成)

合成例1と同様にして、縮合反応装置に両末端にイソシアネート基を有するポリトリレンカルボジイミドジイソシアネートの30%PGMEA溶液376.4部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート(5%メチルエチルケトン溶液0.9部を加え、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量:約550)の50%PGMEA溶液231.0部を滴下し、反応させた。次いでポリオキシエチレン(6)ソルビットモノラウレートの50%PGMEA溶液50.4部を滴下し、反応を続けた。冷却後、固形分20%になるようにPGMEAを追加し、分岐したポリカルボジイミド化合物のPGMEA溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-5と称する。この化合物は5本のカル

13

ボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0041】合成例6（多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-6の合成）

合成例1と同様にして、縮合反応装置に両末端にイソシアネート基を有するポリトリレンカルボジイミドジソシアネートの30%ミネラルターベン溶液376、4部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート0.7部を加え、オレイルアルコールの50%ミネラルターベン溶液61、1部を滴下し、反応させた。次いでポリオキシエチレン(6)ソルビットモノラウレートの50%ミネラルターベン溶液50、4部を滴下し、反応を続けた。冷却後、固形分20%になるようにミネラルターベンを添加し、分岐したポリカルボジイミド化合物のミネラルターベン溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-6と称する。この化合物は5本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0042】合成例7（多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-7の合成）

合成例1と同様にして、縮合反応装置に両末端にイソシアネート基を有するポリトリレンカルボジイミドジソシアネートの30%トルエン溶液376、4部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート0.6部を加え、n-ブタノールの50%トルエン溶液34、2部を滴下し、反応させた。次いでポリオキシエチレン(6)ソルビットモノラウレートの50%トルエン溶液50、4部を滴下し、反応を続けた。冷却後、固形分20%になるようにトルエンを添加し、分岐したポリカルボジイミド化合物のトルエン溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-7と称する。この化合物は5本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0043】合成例8（多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-8の合成）

合成例1に準じて、縮合反応装置に両末端にイソシアネート基を有するポリトリレンカルボジイミドジソシアネートの30%PGMEA溶液376、4部を仕込み、ジブチル錫ジラウレート0.9部を加え、スルファニル酸トリエチルアミン塩の50%PGMEA溶液32、9部及びn-ブタノールの50%PGMEA溶液22、2部を滴下し、反応させた。次いでポリオキシエチレン(6)ソルビットモノラウレートの50%PGMEA溶液50、4部を滴下し、反応を続けた。冷却後、固形分20%になるようにPGMEAを追加し、分岐したポリカルボジイミド化合物

14

物の水溶液(固形分20%)を得た。以下、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-8と称する。この化合物は5本のカルボジイミド基を有する分子鎖を有し、1分子中のカルボジイミド基の合計が凡そ14個となる様に反応させたものである。

【0044】実施例1（織布への捺染）

カルボキシル基含有エチルアクリレート-スチレン-アクリル酸(60:36:4)共重合体ラテックス(固形分40%)20部、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1(固形分20%)を5部、水10部及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル水溶液(固形分20%)5部を混合、溶解し、ホモミキサーで攪拌しながらミネラルターベン55部を徐々に添加してO/Wエマルジョンとし、そこに銅フタロシアニンブルー顔料の水性分散液(顔料分20%)5部を配合し十分混合して青色顔料樹脂捺染剤を調製した。スクリーン捺染機で綿ニット布に青色顔料樹脂捺染剤をプリントし、常温にて乾燥して、乾、湿摩擦堅牢性、洗濯堅牢性及び耐ドライクリーニング性等諸堅牢性に優れ、柔軟で且つ発色の鮮明な青色のプリント布を得た。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5及び-6を使用してそれぞれ捺染剤を調製し、上記と同様にしてプリントを行い、諸堅牢性に優れ、柔軟で且つ発色の鮮明なプリント布を得た。

【0045】実施例2（織布の防水撥水加工処理）

ブチルアクリレート-アクリル酸(95:5)共重合アクリルゴムの酢酸エチル溶液(固形分20%)90部、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2(固形分20%)を5部に、銅フタロシアニングリーン顔料をブチルアクリレート-アクリル酸共重合体の酢酸エチル溶液中の分散した緑色溶液(顔料分10%、樹脂分10%)10部を配合し充分混合して、緑色コーティング液を調製した。コーティング機でポリエステルタフタ布に上記で得られた緑色コーティング液を樹脂付着量(湿重量)30g/m²でコーティングし、50℃にて5分間予備乾燥し、130℃3分間ベーキングを行った。次いで、フッ素-シリコン系樹脂のトルエン溶液(固形分5%)をパディングし、撥水加工処理を行った。

【0046】耐透湿性、耐水圧性、乾、湿摩擦堅牢性及び耐洗濯堅牢性に優れた緑色の鮮明なコーティング布を得た。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5、-6及び-7をそれぞれ使用してコーティング液を調製し、上記と同様にしてコーティング及び撥水加工処理を行い、諸堅牢性に優れたコーティング布を得た。

【0047】実施例3（織布への透湿性コーティング処理）

ポリウレタン系重合体分散液を合成した。グリコール成

分として、ポリテトラメチレングリコール（平均分子量：1000）、エチレングリコール及びジメチロールプロピオン酸を用い、ジソシアネート成分としてジフェニールメタンジイソシアネートを用い（モル比；0.4：0.3：0.3：1.0）、メチルエチルケトン中で反応させ、乳白色のポリウレタン分散液（固形分30%）を得た。ポリウレタン系重合体溶液を合成した。グリコール成分として、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロックコポリマー（70/30）を用い、ジソシアネート成分としてジフェニールメタンジイソシアネートを用い（モル比；1：1）、メチルエチルケトン中で反応させ、ポリウレタン溶液（固形分50%）を得た。

【0048】上記で得たポリウレタン分散液100部、ポリウレタン溶液5部、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-3を2部を充分に混合し、ホモキサーで攪拌しながらメチルエチルケトン-トルエン-水の混合溶媒（重量比；1：1：4）120部を添加して均一に混合しW/O型ポリウレタンエマルジョン（固形分14%）を調製した。上記で得られたW/O型ポリウレタンエマルジョンをポリエステル織布表面に約200g/m²で塗布し、80℃で3分間乾燥し、多孔性シート層を形成させた。この繊維加工製品は優れた水蒸気透過性の性質を有し、又、多孔性層に拘らず優れた耐乾、湿摩耗性を示した。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-3に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5、-6、-7及び-8をそれぞれ使用してW/O型ポリウレタンエマルジョンを調製し、上記と同様にして塗布、乾燥を行い、優れた水蒸気透過性と耐乾、湿摩耗性を有する繊維加工製品を得た。

【0049】実施例4（水性接着剤）

ポリテトラメチレングリコール（平均分子量約1000）-ジメチロールプロピオン酸-イソホロンジイソシアネート-ジエチレントリアミン（247：24：124：5）のアニオン性ウレタン尿素樹脂をトリエチルアミンで中和した水性分散液（固形分40%）100部に多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1（固形分20%）5部を加えて水性接着剤組成物を調製した。厚さ20μmのコロナ放電処理した濡れ指数40ダインのポリプロピレン（OPP）フィルムに上記の水性接着剤組成物コーターを使用し、固形分で2.5μmの厚さになるように塗布し、乾燥後直ちに濡れ指数38ダインの厚さ60μmのポリプロピレン（CPP）フィルムをラミネートロールを使用して約60℃にてドライラミネートした。ラミネートフィルムは40℃にて48時間熟成後、幅15mmの試験片を作成し、シッパー試験機を使用して引っ張り強度100mm/分、25～26℃で接着強度を測定したところ、173g/15mmを示した。

【0050】比較のために、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1のデカグリセリルモノラウレート

に代えて当量のジエチレングリコールを用いて調製した線状の非分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて使用し、上記と同様にしてラミネートフィルムを調製し、同様にして接着強度を測定したところ、110g/15mmであった。上記の結果から、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を使用した接着剤が線状の非分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を用いた接着剤に比した優れた接着性を示すことが示された。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5及び-8を使用してそれぞれ水性接着剤組成物を調製し、上記と同様にして塗布、ラミネートし、優れた接着性を有するラミネートフィルムを得た。

【0051】実施例5（水性接着剤）

ポリカプロラクトンジオール（平均分子量約2000）-1,6-ヘキサンジオール-ジメチロールプロピオン酸-トリイレンジイソシアネート（225：13：12：87）のアニオン性ウレタン樹脂をトリエチルアミンで中和した水性分散液（固形分40%）100部に多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1（固形分20%）を5部加えて水性接着剤組成物を調製した。上記の水性接着剤組成物を実施例4と同様にしてOPPフィルムに塗布、乾燥し、CPPフィルムをドライラミネートした。ラミネートフィルムの接着強度を測定したところ151g/15mmを示した。

【0052】比較のために上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて、実施例4で使用した線状の非分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を用いて得られたラミネートフィルムの接着強度は90g/15mmであった。同様に多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を使用した接着剤が線状の非分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を用いた接着剤に比べて優れた接着性を示した。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5及び-8を使用してそれぞれ水性接着剤組成物を調製し、上記と同様にして塗布、ラミネートし、優れた接着性を有するラミネートフィルムを得た。

【0053】実施例6（水性グラビヤインキ）

酸化チタン白色顔料40部、スチレン-マレイン酸モノブチルエステル（40：60）共重合体（平均分子量約3500）10部、イソプロピルアルコール10部、水38.5部、顔料分散剤1部及びシリコン消泡剤0.5部の配合物をサンドミルで2回練肉分散し、白色顔料ベースカラーを作成した。上記白色顔料ベースカラー50部に実施例4で使用したアニオン性ウレタン尿素樹脂水性分散液（固形分30%）40部、微粉末無水珪酸0.5部、ポリエチレンワックス0.5部、シリコン消泡剤0.1部及び水8.9部を配合し、サンドミルで混合、均一とした後、多分岐型ポリカルボジイミド系架

橋剤-1を1部添加、混合し、アンモニア水でpHを8に調整した。厚さ20 μ mのナイロンフィルムをコロナ放電処理し、上記で得られた白色印刷インキをNo.4バーコーターで塗布、乾燥後、40℃にて48時間熟成した。セロハンテープを用いて印刷インキ層の接着強度試験を実施した結果、接着性において良好な結果を示した。

【0054】次いで製袋用ラミネートフィルムにするため、カルボキシル基を有するポリエステル系接着剤(酢酸エチル溶液、固形分63%)10部と多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-7を3.8部を配合したドライラミネート用接着剤組成物を準備し、上記ナイロンフィルムの白色印刷面に固形分で3 μ mの厚みで塗布し、直ちにコロナ放電処理した厚さ60 μ mのポリプロピレンフィルムをラミネートした。ラミネートフィルムは40℃にて48時間熟成した。次いで、製袋した。ラミネートフィルムの袋に水道水を充填し、約90℃にて30分間煮沸試験した。結果はピンホール状の剥離ほとんどなく表面外観良好であった。

【0055】又、比較のために上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて、実施例4で比較のために使用した線状の非分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を用いて上記と同様にして白色印刷インキを調製し、ナイロンフィルムに印刷し、更にポリプロピレンフィルムをラミネートした。セロハンテープを用いる印刷インキ層の接着強度試験では接着性は良好な結果を示したが、ラミネートフィルムの袋に水道水を充填した煮沸試験の結果はピンホール状の剥離が目立ち、又表面外観は皺が目立った。

【0056】上記の結果から、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を使用した接着剤が線状の非分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤を用いた接着剤に比べて優れた接着性を示すことが示された。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4及び-5を使用して白色印刷インキを調製し、同様にナイロンフィルムに印刷し、更にポリプロピレンフィルムをラミネートし、優れた接着性、耐煮沸性を有するラミネートフィルムを得た。

【0057】実施例7(水性グラビヤインキ)
酸化チタン白色顔料35部、カーボネート系ポリオールと脂肪酸イソシアネートから得られたカルボキシル基を含有するポリウレタン系水性樹脂(固形分30%)50部、水分散ワックス(固形分30%)5部、消泡剤1部、水9部及び多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1を5部を配合し、白色水性グラビヤインキを調製した。

【0058】別に、フタロシアンブルー顔料15部、カルボキシル基を含有するポリウレタン系水性樹脂60部、水分散ワックス5部、消泡剤1部、水19部及び多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1を5部を配合

し、青色水性グラビヤインキを調製した。上記で得た青色及び白色水性グラビヤインキを用いてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン等のプラスチックフィルムにグラビヤ印刷を行った。それにより得られた印刷物は、ラミネート用印刷物の場合ボイル・レトルト処理にも耐えられるものを得、又、表刷りの場合には耐熱性や耐薬品性に優れるものが得られた。

【0059】又、上記で使用したカルボキシル基を含有するポリウレタン系水性樹脂に代えて公知のカルボキシル基を含有するアクリル系水性樹脂、カルボキシル基を含有するポリエステル系水性樹脂を使用した水性グラビヤインキを用いて得られた印刷物は、同様にラミネート用印刷物の場合ボイル・レトルト処理にも耐えられるものを得、又、表刷りの場合には耐熱性や耐薬品性に優れるものを得た。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4及び-5を使用してグラビヤインキを調製し、同様にプラスチックフィルムにグラビヤ印刷を行い、ボイル・レトルト処理にも耐えられるラミネート用印刷物や耐熱性、耐薬品性に優れた表刷り印刷フィルムが得られた。

【0060】実施例8(木目柄グラビヤインキ)
カルボキシル基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸(89:6:7:4:3)共重合体(平均分子量は凡そ30,000)12部を酢酸ブチル-メチルイソブチルケトン-キシレン(43:20:20)混合溶媒71部に溶解し、カーボンブラック顔料2部を加えてボールミルに仕込み16時間分散させた。シリカを3部添加、混合し、更に多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2を12部を加え、混合し、黒色グラビヤインキとした。別に、木質に近似させて薄い茶色に着色した半硬質塩化ビニルフィルムの表面に印刷方式で木目柄を印刷し、その表面に半透明の半硬質塩化ビニルフィルムを加熱ラミネートを行うと同時にエンボッシング加工により導管模様の凹部を形成させた。凹部の平均的深さは凡そ60~70 μ m位である。

【0061】次いでその表面全体に上記で得た黒色グラビヤインキを流下させながらナイフコーターで塗工し上記で形成させた凹部に黒色インキを充填させると共に、フィルム全体に凡そ1 μ m以下位のカブリ現象的な薄いインキ層を形成させた。更にその表面にカルボキシル基と水酸基を有するアクリル樹脂及び上記で使用した多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2からなるトップコート剤をグラビアベタ版で塗工し凡そ60~70 μ m位のトップコート層を形成させ、導管模様のついた木目印刷の塩化ビニルシートが得られた。着色インキ及びトップコート剤の乾燥は常温で行い、次いで30~40℃の恒温室にて3日間熟成した。

【0062】上記で得られたシートはシートの収縮や凹部の変化もなく、模様のはっきりした見栄えの良い木目

模様のシートであり、また導管模様はシンナーによる耐溶剤性試験でも優れた耐溶剤性を示した。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-3、-4、-5、-6及び-7を使用してグラビヤインキ及びトップコート剤を調製し、同様にして塗工し、模様のはっきりした耐溶剤性に優れた木目模様のシートが得られた。

【0063】実施例9（木製品への塗装）

カルボキシル基含有メチルメタクリレート-エチルアクリレート-アクリル酸（64：32：4）共重合体ラテックス（固形分40%）33部、酸化チタン白色顔料22部、マイカ3部、タルク7部、3%ヒドロキシエチルセルロース水溶液10部、顔料分散剤1部、プロピレングリコールモノメチルエーテル1部、エチレングリコール2部、シリコーン消泡剤0.5部、防腐剤0.5部、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1（固形分20%）を5部及び水15部の配合処方（屋外用白色エマルジョン塗料）を調製した。各種屋外建造物に白色の塗装を行った。常温で架橋反応を行うことから耐候性、耐久性、耐水性等の物性に優れた塗装を行うことができた。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5及び-8を使用してそれぞれエマルジョン塗料を調製し、上記と同様にして物性に優れた塗装を行うことができた。

【0064】実施例10（金属製品の塗装）

酸化チタン白色顔料17.9部、カーボンブラック顔料0.2部、酸化鉄赤色顔料0.6部、メチルメタクリレート-エチルメタクリレート-オクチルメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸（45：20：20：10：5）共重合体の酢酸エチル溶液（固形分60%）46.8部、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2（固形分20%）14部、色わけ防止剤0.1部及びキシロール20.4部の配合処方のグレイ色の金属製品用アクリル塗料を調製した。各種の機械や事務用金属製品等にグレイ色の塗装を行った。常温乾燥ないし低温度の焼き付けで架橋する塗料として耐候性、耐久性、耐水性等の物性に優れた塗装を行うことができた。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-2に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5、-6及び-7をそれぞれ使用して金属製品用塗料を調製し、上記と同様にして物性に優れた塗装を行うことができた。

【0065】実施例11（塩化ビニール床材用コート材）

カーボネート系ポリオールと脂肪族イソシアネートから得られたカルボキシル基を含有するポリウレタン系水性樹脂（固形分30%）95部、シリカ5部、レベリング剤0.5部、消泡剤0.1部及び多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1を3部を配合し、水性床材用コート

剤を調製した。塩化ビニール長尺床材にバーコーター No.10を用いて約5 μ mの厚みに塗布し、100℃で1分間乾燥させた。架橋剤の効果を見るため、試験片を採り、耐ブロッキング性試験（乾燥後30分後、2kg/cm²荷重、60℃、48時間）、耐アルコール性試験（乾燥後24時間経過後、室温24時間スポット放置テスト）及び耐メチルエチルケトン性試験（乾燥後24時間経過後、1kg/cm²荷重、20回ラビングテスト）を行った。架橋剤を使用しないものに比べいずれも優れた結果を示した。特に耐ブロッキング性試験において架橋剤を使用しないものは著しく劣り、大きな差を示した。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5及び-8を使用してそれぞれ床材用コート剤を調製し、上記と同様にして物性に優れた塗装を行うことができた。

【0066】実施例12（バンパー用ポリプロピレン成型物の塗装）

カーボネート系ポリオールと脂肪族イソシアネートから得られたカルボキシル基を含有するポリウレタン系水性樹脂（固形分40%）50部、タルク10部、炭酸カルシウム20部、N-メチルピロリドン5部、ヒドロキシエチルセルロース5%水溶液1部、レベリング剤0.5部、水性酸化チタン顔料ベースカラー（顔料分65%）30部、水性キナクリドンレッド顔料ベースカラー（顔料分25%）1部、水100部及び多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1を2.2部を配合し、水性バンパー用塗料を調製した。スプレーガンでバンパー用ポリプロピレン成型物（表面をコロナ処理）に乾燥膜厚約30~40 μ mに塗布し、50℃の熱風で15分間乾燥させ、密着性、耐久性に優れた塗膜を得た。又、上記の多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-1に代えて多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤-4、-5及び-8を使用してそれぞれ水性塗料を調製し、上記と同様にして塗布し、物性に優れた塗装を行うことができた。

【0067】

【発明の効果】本発明の金属製物品、合成樹脂製物品、プラスチックフィルム、木製品、糸、織布、不織布、紙等の物品の接着ないし被覆処理は反応性高分子物に対して架橋剤として多分岐型の多官能性カルボジイミド化合物を用いて架橋形成性重合体を網状化することにより物品間の強固な接着或は物品上に堅牢な被覆皮膜を形成させようとするものである。カルボジイミド化合物が衛生性及び安全性の高い化合物であるに加えて、常温ないし低温度の反応条件で反応が進む特長のある反応基である。然しながら、線状のカルボジイミド化合物では常温ないし比較的低温度の後処理条件では架橋効率が不十分で重合体の網状化の密度の向上には寄与しない場合が多いことに比べて多分岐型の多官能性カルボジイミド化合物を用いた場合には、それぞれの分岐分子鎖中のカルボジイミド基が一部反応するだけで該カルボジイミド化合

21

物自身が網状化中心となり、更に同一分子鎖中の及び他分子鎖のカルボジイミド基の架橋反応が進むにつれて架橋形成性重合体を網状化密度の高い架橋重合体に変換する。そのような反応機構により、接着剤 塗料、印刷イ*

22

* ンク、顔料樹脂捺染剤、繊維用樹脂加工剤等を使用されて、常温ないし比較的低温度の後処理条件でも物品上に強固な接着ないし堅牢な被覆皮膜が形成される効果を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 分部 好孝
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内
(72)発明者 河村 達夫
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内
(72)発明者 菅原 栄一
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 大倉 研
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内
(72)発明者 高橋 正行
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内
(72)発明者 竹沢 信夫
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内